Untersuchungen über Derivate des p-Toluchinolins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Georg Pfützer

aus

Viernheim (Hessen).

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1912.

Dekan:
Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Einleitung.

Während die Jodchinoline und ihre Derivate bereits vor vielen Jahren von Claus und Grau[1] und später auf Anregung von Howitz durch H. Fränkel[2] und Ch. Lind[3] genauer untersucht worden sind, liegen über Jod-p-Toluchinoline bis jetzt nur spärliche Angaben vor. Zwar haben Edinger und Ekeley[4] ein Dijod-p-Toluchinolin erhalten und daraus ein Nitro-Jod-p-Toluchinolin gewonnen, jedoch mit unbekannten Stellungen der Jodatome oder des Halogens und der Nitrogruppe. Auch von Willgerodt in Gemeinschaft mit Fr. Alberti[5] und P. Frischmuth[6] sind Jodderivate des para-Toluchinolins dargestellt, und zwar das ortho-Jod- und das ana-Jod-p-Methylchinolin, aber die genannten Forscher haben hauptsächlich die Jodoso-Jodo- und Jodiniumderivate aus beiden Verbindungen gewonnen und sich im übrigen darauf beschränkt, die Jod-Toluchinoline durch einige Salze zu charakterisieren.

Herr Dr. J. Howitz veranlaßte mich nun, sowohl das ana- als auch das ortho-Jod-p-Toluchinolin in größeren Mengen zu gewinnen und durch Darstellung und Charakterisierung einiger Derivate mich eingehender mit dem Studium dieser Verbindungen zu befassen. Die

[1] J. f. pr. Ch. 2, 48, 160. [2] Inaug.-Diss. Freiburg 1908.
[3] Inaug.-Diss. Freiburg 1909. [4] J. f. pr. Ch. 2, 66, 228.
[5] Inaug.-Diss. Freiburg 1901. [6] Inaug.-Diss. Freiburg 1902.

nächste Aufgabe bestand darin, das Verhalten der Jod-Toluchinoline bei der Nitrierung zu prüfen. Aus den Nitroverbindungen sollten dann die entsprechenden Amidoderivate gewonnen werden. Da erfahrungsgemäß bei dem ana-Jod-p-Toluchinolin die Nitrierung in der ortho-Stellung und bei dem ortho-Jod-p-Toluchinolin in der ana-Stellung erfolgen mußte, so war aus den beiden entsprechenden Jod-Amido-Toluchinolinen durch Ersatz der Amidogruppe durch Jod die Entstehung der gleichen Verbindung und zwar des ortho-ana-Dijod-p-Toluchinolins mit Sicherheit zu erwarten, wodurch dann die Stellung der Nitrogruppen bewiesen war.

Aus den Jod-Amido-Toluchinolinen konnte ich weiterhin durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom und Chlor auch zu Jod-Brom- oder Jod-Chlor-Toluchinolinen gelangen.

Da von H. Wittenberg[1] die Oxydation zweier isomerer Nitro-p-Toluchinoline, nämlich der ortho- und der ana-Verbindung, mittels Chromtrioxyd ausgeführt war und dabei die entsprechenden Säuren, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten worden waren, schien es interessant, auch die beiden Jod-Toluchinoline auf ihr Verhalten bei dieser Oxydation zu prüfen. Dabei zeigte sich, wie übrigens zu erwarten war, daß bei dem ana-Jod-p-Toluchinolin wegen der ortho-Stellung des Jods zur Methylgruppe eine Oxydation zur Carbonsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht zu erreichen ist, da entweder die Verbindung nicht angegriffen oder ganz zerstört wird. Dagegen ließ sich die ortho-Jodverbindung verhältnismäßig gut zur Säure oxydieren. Ich habe im Anschluß an diese Versuche mit den Jod-Toluchinolinen auch die beiden entsprechenden Brom-Toluchinoline der Oxydation mit Chromsäure unterworfen und konnte dabei feststellen, daß diese ein

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

den Jod-Toluchinolinen ähnliches Verhalten zeigen. Bei dieser Gelegenheit habe ich von dem ortho-Brom-p-Methylchinolin noch mehrere Derivate dargestellt, um damit einiges auf diesem Gebiete zu ergänzen und vorhandene Lücken auszufüllen.

Experimenteller Teil.

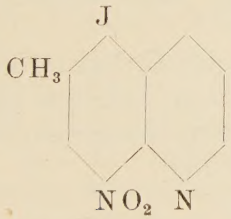
Darstellung von ana-Jod-para-Toluchinolin.

Zur Gewinnung des bereits von Fr. Alberti[1] dargestellten a-Jod-p-Toluchinolins diente als Ausgangsmaterial das käufliche p-Toluchinolin, das zunächst frisch destilliert und nach den Angaben von Nölting und Trautmann[2] nitriert wurde. Das ziemlich reine, hellgelbe Rohprodukt des a-Nitro-p-Methylchinolins konnte nach dem Trocknen auf einem Tonteller direkt zur Weiterverarbeituug benutzt werden. Die Reduktion zur entsprechenden Amidoverbindung wurde ebenfalls nach Nöltings und Trautmanns Angaben[3] mittels Eisenpulver und Essigsäure vorgenommen, wobei ich die Mischung vier bis fünf Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Dampfbade erhitzte. Das Rohprodukt wurde aus kochendem Wasser umkristallisiert. Da man hierbei möglichst rasch filtrieren muß, weil die Amidoverbindung aus der erkaltenden Lösung sich sofort ausscheidet, empfiehlt sich die Anwendung einer geräumigen Saugflasche mit großem Büchnertrichter, wobei man zweckmäßig unter das Papierfilter noch ein Tuchfilter legt. Die trockene Amidoverbindung zeigte annähernd den von Nölting und Trautmann angegebenen Schmelzpunkt von 145°. Um für die Amidogruppe Jod einzuführen, wurde nun zunächst nach Albertis[4] Vor-

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1901. [2] B. 23, 3655.
[3] B. 23, 3655. [4] Inaug.-Diss. Freiburg 1901.

schrift in salzsaurer Lösung diazotiert. Da aber die Ausbeute und Reinheit der so erhaltenen Jodverbindung zu wünschen übrig ließ, diazotierte ich von nun an in 50%iger Schwefelsäure nach dem von Claus und Grau[1] zur Darstellung der Jodchinoline angegebenen Verfahren, wobei ich vorzügliche Ausbeuten erzielte. Auch späterhin, bei der Darstellung von Dijod-, Chlorjod- und Bromjod-Toluchinolinen, konnte diese Methode stets mit gutem Erfolg angewendet werden. Man diazotiert unter Eiskühlung durch tropfenweises Hinzugeben der kalten Nitritlösung (1 g reines Natriumnitrit auf 8 g Wasser), läßt etwa 10 Minuten in der Kälte stehen und setzt dann eine konzentrierte Lösung von überschüssigem Jodkalium (auf 10 g Amidoprodukt 20 g Jodkalium) langsam unter Umschütteln hinzu. Das a-Jod-p-Methylchinolin wird mit Alkali unter Eiskühlung ausgefällt und schließlich mit Wasserdampf überdestilliert, was mehrere Tage beansprucht. Der Schmelzpunkt des Produkts, der von Alberti zu 80° angegeben wurde, liegt höher, und zwar bei 85°.

Ortho-Nitro-ana-Jod-para-Toluchinolin.



Um das Jod-p-Toluchinolin zu nitrieren, wurde 1 g der Verbindung unter Eiskühlung in ein Gemisch von 6 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g rauchender Salpetersäure langsam unter Umrühren eingetragen. Nach längerem Erwärmen der Lösung auf 80—100°

[1] J. f. pr. Ch. 2, 48, 161 f.

fiel beim Eingießen in Wasser nur wenig Nitroprodukt aus, und bei längerem Stehen trat reichlich Jodabscheidung und Verharzung des Niederschlages ein. Bei Wiederholung des Versuchs wurde mit besserem Erfolg das Nitrierungsgemisch nur etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt.

Die besten Ausbeuten an Nitroprodukt werden erzielt, wenn man das Nitrierungsgemisch nicht länger als 20—30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen läßt. Die Reaktionsmasse wird dann unter energischem Umrühren in sehr viel Eiswasser geschüttet. Das o-Nitro-a-Jod-p-Toluchinolin fällt dabei in gelben Flocken aus. Man läßt nicht länger als $^1/_4$ Stunde im Dunkeln stehen, weil sonst leicht Jodabscheidung und Verharzung eintritt, filtriert an der Saugpumpe ab und wäscht gründlich mit Wasser nach. Sollte der Niederschlag durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbt sein, so setze man dem Waschwasser einige Tropfen schweflige Säure zu. Beim richtigen Verlauf der Nitrierung fällt aus der Mutterlauge mit Alkali nur wenig unverändertes Jod-Toluchinolin, vermischt mit etwas Nitroprodukt. Durch Umkristallisieren der Fällung kann man reines Ausgangsprodukt zurückgewinnen.

Aus Alkohol kristallisiert das o-Nitro-a-Jod-p-Toluchinolin in Form feiner, schwach gelblich gefärbter Nadeln, die kein Kristallwasser enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 180°.

Analyse:

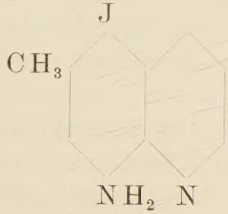
Stickstoffbestimmung.

($C_{10}H_7NJNO_2$. Mol.-Gew.: 314)

Sbst.: 0,1372 g; N: 11,1 ccm bei 17° und 740 mm.

Berechnet:	Gefunden:
8,92% N.	9,09% N.

Ortho-Amido-ana-Jod-para-Toluchinolin.



Durch Reduktion der Nitroverbindung wurde die entsprechende Amidoverbindung, das o-Amido-a-Jod-p-Toluchinolin dargestellt. Da bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure leicht gechlorte Amidoverbindungen entstehen können[1], wurde Eisenpulver unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure angewendet. Auch späterhin machte ich häufig von dieser Methode Gebrauch, weil sie verhältnismäßig einfach ist, rasch zum Ziele führt und auch günstige Ausbeuten liefert.

Man wendet für die Reduktion des Nitroproduktes etwa die 5—10fache Menge Eisenpulver an, das man in einer Kasserolle mit Wasser zu einem nicht zu dünnen Brei verrührt und auf dem Dampfbad erhitzt. Zur Einleitung und Beschleunigung der Reaktion versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure und gibt nun die Nitroverbindung unter gutem Umrühren und Zerreiben mit dem Pistill allmählich hinzu. Unter starkem Aufschäumen tritt alsbald die Reaktion ein. Von Zeit zu Zeit ergänzt man das verdampfte Wasser. Nach etwa 1 Stunde ist die Reduktion beendet. Man macht nun mit wenig Soda alkalisch, dampft bis fast zur Trockene ein und extrahiert mit Benzol oder Äther am Rückflußkühler. Die Extraktion mit Äther geht langsamer vor sich, liefert aber viel reineres Amidoprodukt. Die nicht eingedampfte Reaktionsmasse zu filtrieren, ist nicht empfehlenswert. Jedenfalls vermeide man die An-

[1] H. Fränkel, Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

wendung der Saugpumpe, weil sonst das noch feuchte, fein verteilte Eisen sich dabei unter bedeutender Wärmeentwicklung oxydiert und das Amidoprodukt zerstört. Das gleiche ist bei zu weitem Eindampfen der Reaktionsmasse zu befürchten.

Das o-Amido-a-Jod-p-Methylchinolin wird am besten aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; es bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 143° und ist in der Hitze leicht zersetzlich. Die Verbindung enthält kein Kristallwasser.

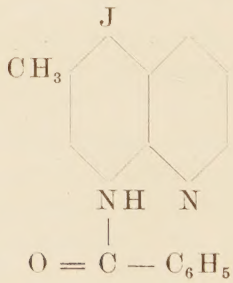
Analyse:

Stickstoffbestimmung.

($C_{10}H_7NJNH_2$. Mol.-Gew.: 284)
Sbst.: 0,1017 g; N: 9,7 ccm bei 27° und 736 mm.

Berechnet:	Gefunden:
9,86% N.	10,13% N.

Benzoyl-ortho-Amido-ana-Jod-para-Toluchinolin.



Das o-Amido-a-Jod-p-Toluchinolin konnte zunächst durch Einführung der Benzoylgruppe nach der Schotten-Baumannschen Reaktion charakterisiert werden.

Das Amidoprodukt wird mit wenig Wasser und etwas Benzoylchlorid in geringem Überschuß versetzt und das Gemisch umgeschüttelt. Man macht dann mit

Natronlauge alkalisch und erwärmt unter häufigem Schütteln längere Zeit auf dem Dampfbad. Nach dem Zerstören des überschüssigen Benzoylchlorids gießt man von den abgeschiedenen Brocken und Klümpchen die überstehende Flüssigkeit vorsichtig ab und wiederholt das Erwärmen mit Natronlauge mehrmals, um die nebenbei entstandene Benzoësäure in Lösung zu bringen. Schließlich wird die Benzoylverbindung abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen.

Das Benzoyl-o-Amido-a-Jod-p-Toluchinolin läßt sich am besten aus Alkohol umkristallisieren, worin es nur wenig löslich ist. Man erhält so grauweiße, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 157—158°, die frei von Kristallwasser sind.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

($C_{17}H_{13}N_2JO$. Mol.-Gew.: 388)
Sbst.: 0,1152 g; CO_2: 0,2222 g; H_2O: 0,0370 g.

Berechnet:	Gefunden:
52,56 % C.	52,61 % C.
3,37 % H.	3,59 % H.

Ortho-ana-Dijod-para-Toluchinolin.

Für den Versuch, die Amidogruppe des o-Amido-a-Jod-p-Methylchinolins durch Jod zu ersetzen, erwies

sich die bereits oben bei der Darstellung von a-Jod-p-Toluchinolin erwähnte Methode als die zweckmäßigste.

2 g der Jod-Amido-Verbindung wurden in mäßig konzentrierter Schwefelsäure (2 Teile konzentr. Säure, 3 Teile Wasser) gelöst, worauf unter Eiskühlung tropfenweise die nötige Nitritlösung (ca. 0,5 g reines Natriumnitrit, in 4 g Wasser gelöst) zugegeben wurde. Nachdem die Mischung kurze Zeit in der Kälte gestanden, wurde eine gut gekühlte Lösung von 2 g Jodkalium in wenig Wasser langsam unter fortwährendem Umschütteln hinzufließen gelassen und die Mischung nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur schließlich auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Während der Fällung der Dijodverbindung mit Alkali muß gut gekühlt werden, um eine zu starke Verharzung der Reaktionsmasse zu vermeiden. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging das Produkt nur sehr langsam und in geringen Mengen über. Der Destillationsrückstand mußte schließlich von der alkalischen Flüssigkeit abfiltriert, getrocknet und mit Alkohol extrahiert werden. Die aus dieser Extraktion erhaltenen Kristalle waren noch etwas gefärbt und schmolzen um wenige Grade tiefer als das mit Wasserdampf übergetriebene Produkt. Durch Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung konnten sie völlig rein erhalten werden.

Das o-a-Dijod-p-Methylchinolin kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei 135° schmelzen. Sie enthalten kein Kristallwasser. — Die Ausbeute an Dijodprodukt beträgt etwa 65% der Theorie.

Die Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit einem Dijod-p-Toluchinolin vom Schmelzpunkt 135—136°, das Edinger und Ekeley[1] aus p-Toluchinolin durch Jod und rauchende Schwefelsäure erhielten.

[1] J. f. pr. Ch. 2. 66, 228.

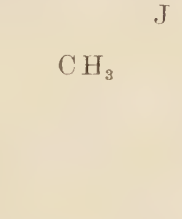
Analyse:

Jodbestimmung nach Carius.

($C_{10}H_7NJ_2$. Mol.-Gew.: 395)
Sbst.: 0,1832 g; Jodsilber: 0,2198 g.

Berechnet:	Gefunden:
64,29% J.	64,85% J.

Ana-Jod-para-Methyl-N-Methylchinolon.



Ich stellte mir zunächst das bereits von Alberti[1] beschriebene Jodmethylat des a-Jod-p-Toluchinolins dar, indem ich die beiden Komponenten in den nötigen Mengenverhältnissen im Bombenrohr 3 Stunden auf 120° erhitzte. Das mit Äther behandelte Rohprodukt zeigte den von Alberti für die reine Substanz angegebenen Schmelzpunkt von 225°. Umkristallisiert, schmilzt die Verbindung bei 230°.

Für die Gewinnung des Chinolons verarbeitete ich das Rohprodukt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Entfernung des anhaftenden Jodmethyls und unveränderten Jod-Toluchinolins mit Äther ausgeschüttelt, in heißem Wasser gelöst und die Lösung unter Umrühren direkt in eine mit Eis gekühlte, stark alkalische Ferricyankaliumlösung filtriert, die das Oxydationsmittel im Überschuß enthielt. Das a-Jod-p-Methyl-N-Methylchinolon fiel sofort in rein gelben Flocken aus. Der Niederschlag

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1901.

wurde nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Chinolon bildet derbe gelbe Prismen. Sie enthalten kein Kristallwasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167—168°.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

($C_{11}H_{10}NJO$. Mol.-Gew.: 299)
Sbst.: 0,1057 g; CO_2: 0,1714 g; H_2O: 0,0349 g.

Berechnet:	Gefunden:
44,15% C.	44,23% C.
3,37% H.	3,69% H.

Versuch der Darstellung von Ana-Jod-para-Chinolincarbonsäure.

Um durch Oxydation der Methylgruppe des a-Jod-p-Toluchinolins die entsprechende Carbonsäure zu erhalten, wurden die mannigfaltigsten Versuche angestellt. Daß bei der ortho-Stellung der Methylgruppe zum Jod die Darstellung der Säure mit Schwierigkeiten verknüpft sein würde, war zu erwarten.

Zunächst wurde Chromsäure als Oxydationsmittel angewandt; dabei wurden zahlreiche Modifikationen der Methode mit wechselnder Konzentration der Chromsäurelösungen bei längerer oder kürzerer Einwirkungsdauer und verschiedenen Temperaturen ausgeführt, die aber alle so gut wie ergebnislos verliefen. Es zeigte sich, daß das Jod-p-Methylchinolin entweder gar nicht verändert, oder bei längerem Erwärmen oder höherer Konzentration der Chromsäurelösung zerstört wird. Dabei scheidet sich das Jod entweder als solches ab oder

wird in Jodsäure übergeführt. Wenn beim Erkalten der mit Chromsäure behandelten Lösung sich Kristalle ausschieden, so bestanden diese nur aus dem chromsauren Salz des Ausgangsprodukts. Die Lösung selbst wurde mit Ätzbaryt behandelt zur Entfernung der überschüssigen Chromsäure, der Schwefelsäure und des Chromoxyds. Nach dem Eindampfen und schwachen Ansäuern des Filtrats konnten deutliche Spuren von Carbonsäure nie gefunden werden.

Die Versuche mit anderen Oxydationsmitteln (wie konzentrierter und verdünnter Salpetersäure) lieferten ebenfalls negative Resultate.

Darstellung des ortho-Jod-para-Toluchinolins.

Für die Herstellung des o-Jod-p-Toluchinolins, das für die weiteren Versuche als Ausgangsmaterial diente, wurde zunächst das käufliche 1-Methyl-, 3-Nitro-, 4-Amidobenzol der Skraupschen Synthese unterworfen. Nölting und Trautmann[1] empfehlen hierfür die Anwendung von Pikrinsäure als Oxydationsmittel. Da aber H. Wittenberg[2] damit schlechte Ausbeuten erzielte, wurde die zuerst von Knüppel[3] angewandte Arsensäure als Oxydationsmittel benützt und damit eine gute Ausbeute erhalten. Ich verfuhr dabei im wesentlichen nach den Angaben von Wittenberg.

Die Mischung von 50 g 3-Nitro-p-Toluidin, 120 g entwässertem Glyzerin, 98 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g Arsensäure wurde 4 Stunden lang durch schwaches Erhitzen im Sieden erhalten, hierauf erkalten gelassen und in sehr viel Wasser gegossen. Vor der Fällung mit konzentriertem Ammoniak wurde von dem entstandenen Harz abfiltriert. Die ziemlich helle Fällung wurde alsbald abgesaugt und nach dem Trocknen mit Äther am Rückflußkühler extrahiert. Als Schmelz-

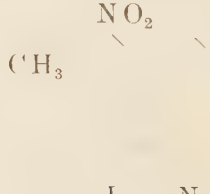
[1] B. 23, 3669. [2] Inaug.-Diss. Freiburg 1910. [3] B. 29, 703.

punkt des o-Nitro-p-Toluchinolins wurde übereinstimmend mit früheren Angaben 122° gefunden.

Nölting und Trautmann[1], die zuerst o-Amido-p-Methylchinolin darstellten, führten die Reduktion der Nitroverbindung mit Schwefelammonium aus. Da aber nach den Erfahrungen von Wittenberg und mir dabei schlechte Ausbeuten erhalten werden, wandte ich zur Reduktion die Methode mit Eisenpulver und etwas Essigsäure an, die wieder vorzügliche Ausbeuten ergab. Die Amidoverbindung wurde mehrfach mit Äther extrahiert. Das reine Produkt zeigte den von H. Scherpe[2] angegebenen Schmelzpunkt von 60°.

Das zuerst von P. Frischmuth[3] dargestellte o-Jod-p-Methylchinolin erhielt ich aus der Amidoverbindung durch Diazotieren in mäßig konzentrierter Schwefelsäure in derselben Weise wie das oben beschriebene a-Jod-Toluchinolin. In Übereinstimmung mit der Angabe Frischmuths wurde der Schmelzpunkt des o-Jod-p-Toluchinolins bei 66° gefunden.

Ana-Nitro-ortho-Jod-para-Toluchinolin.



War die Nitrierung des a-Jod-p-Methylchinolins mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, so ließ sich die Nitrogruppe in die o-Jodverbindung sehr leicht einführen. Es wurde genau die bei der Darstellung des

[1] B. 23, 3654. [2] Inaug.-Diss. Freiburg 1896.
[3] Inaug.-Diss. Freiburg 1902.

o-Nitro-a-Jod-p-Toluchinolins beschriebene Methode benützt und eine quantitative Ausbeute erzielt.

Der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt bei 135°. Aus Alkohol erhält man schwach gelblich gefärbte, seideglänzende kristallwasserfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°.

Aus einem Dijod-p-Toluchinolin, das bei der Darstellung des o-a-Dijod-p-Methylchinolins bereits Erwähnung gefunden, erhielten Edinger und Ekeley[1] durch heiße rauchende Salpetersäure ein Nitro-Jod-p-Toluchinolin, für welches die genannten Forscher einen Schmelzpunkt von 133° angeben. Diese Verbindung ist vielleicht mit dem a-Nitro-o-Jod-p-Toluchinolin identisch.

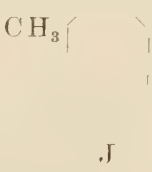
Analyse:

Stickstoffbestimmung.

($C_{10}H_7NJNO_2$. Mol.-Gew.: 314)
Sbst.: 0,1328 g; N: 11,2 ccm bei 22° und 740 mm.

Berechnet:	Gefunden:
8,92% N.	9,25% N.

Ana-Amido-ortho-Jod-para-Toluchinolin.



Die Reduktion des a-Nitro-o-Jod-p-Toluchinolins zu der entsprechenden Amidoverbindung wurde in be-

[1] J. f. pr. Ch. 2, 66, 229.

kannter Weise mit Eisenpulver und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Soda alkalisch gemacht und nicht ganz bis zur Trockne eingedampft.

Das gebildete a-Amido-o-Jod-p-Toluchinolin wird aus der Reaktionsmasse durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther gewonnen. Beim Umkristallisieren aus sehr verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in Form federartiger Nädelchen oder rhombischer Prismen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 157—158°.

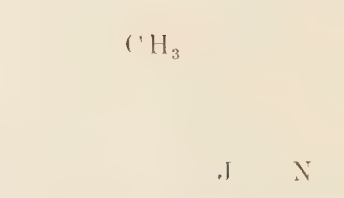
Analyse:

Stickstoffbestimmung.

($C_{10}H_7NJNH_2$. Mol.-Gew.: 284)
Sbst.: 0,0999 g; N: 9,0 ccm bei 19° und 742 mm.

Berechnet:	Gefunden:
9,86% N.	10,05% N.

Ortho-Jod-Acetyl-ana-Amido-para-Toluchinolin.



Zur näheren Charakterisierung des o-Jod-a-Amido-p-Toluchinolins versuchte ich das Acetylderivat darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde die Amidoverbindung

in Benzol gelöst, mit Essigsäureanhydrid im Überschuß versetzt und diese Lösung im evakuierten Exsikkator eindunsten gelassen. Die abgeschiedenen rötlichen Kristalle wurden dann abgesaugt, auf einem Tonteller getrocknet und schließlich zur Entfernung des Farbstoffs in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht.

Die aus Alkohol in Form von hellen Nädelchen kristallisierende Acetylverbindung schmilzt bei 215—216° und enthält kein Kristallwasser.

Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

($C_{12}H_{11}N_2JO$. Mol.-Gew.: 326)
Sbst.: 0,1025 g; CO_2: 0,1653 g; H_2O: 0,0325 g.

Berechnet:	Gefunden:
44,16 % C.	43,98 % C.
3,40 % H.	3,55 % H.

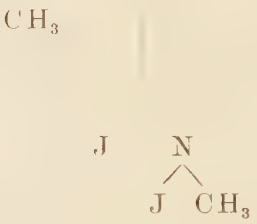
Ortho-ana-Dijod-para-Toluchinolin.

Wie zahlreiche frühere Untersuchungen gezeigt haben, erfolgt bei der Nitrierung des Chinolins und seiner Derivate der Eintritt der Nitrogruppe stets in die ana- oder in die ortho-Stellung, sofern diese Stellungen frei sind. Es konnte also kaum zweifelhaft erscheinen, daß den von mir dargestellten Nitro- und den ent-

sprechenden Amido- und Jod-p-Toluchinolinen die angegebenen Formeln zukommen. Immerhin war es interessant, festzustellen, daß das aus dem o-Amido-a-Jod-p-Methylchinolin erhaltene Dijodprodukt mit dem aus a-Amido-o-Jod-p-Toluchinolin zu erwartenden in Wirklichkeit übereinstimmt, wodurch ja dann ein direkter Stellungsnachweis gegeben war.

Um dies zu untersuchen, wurde das a-Amido-o-Jod-p-Toluchinolin in der bekannten Weise diazotiert und mit Jodkalium versetzt. Das gefällte Dijodprodukt versuchte ich dann mit Wasserdampf überzudestillieren. Wieder ging nur wenig der Verbindung in Nädelchen über. Der im Kolben gebliebene Rückstand wurde abfiltriert, getrocknet und mit heißem Alkohol extrahiert. Das so erhaltene Produkt wurde umkristallisiert und bildete wie erwartet Kristalle vom Schmelzpunkt 135°.

Jodmethylat des ortho-Jod-para-Toluchinolins.



Bei dem ersten Versuche, das Jodmethylat zu erhalten, wurde das o-Jod-p-Toluchinolin mit der nötigen Menge wasserfreien Jodmethyls im Bombenrohr während mehrerer Stunden auf 120° erhitzt. Doch war nach dieser Methode, mit der bei der Darstellung der entsprechenden a-Jodverbindung gute Ausbeuten erzielt worden waren, in diesem Falle kein reines Produkt zu erhalten, da die Reaktionsmasse fast gänzlich verharzte. Dieselbe

Erfahrung hat auch H. Fränkel[1] mit o-Jodchinolin gemacht.

Es gelang schließlich, das Jodmethylat in geringer Ausbeute dadurch zu gewinnen, daß das Erhitzen der beiden Komponenten bei nicht höherer Temperatur als 80° vorgenommen und mehrere Tage lang fortgesetzt wurde.

Die Reaktionsmasse besteht dann zum großen Teil aus unverändertem Jod-Toluchinolin, das durch öfteres gründliches Ausziehen mit Äther entfernt und durch Verdampfen des Lösungsmittels zurückgewonnen wird. Den Rest der Reaktionsmasse kocht man mit Wasser, um das Jodmethylat in Lösung zu bringen, und filtriert von den ungelösten Polyjodiden ab. Dabei geht etwa noch vorhandenes Jod-Toluchinolin als Öl mit durchs Filter. In diesem Falle läßt man das Filtrat soweit erkalten, bis die Öltröpfchen erstarren, und filtriert dann, bevor durch Auskristallisieren von Jodmethylat die Trübung gelblich erscheint.

Die reinen gelben Kriställchen des Jodmethylats schmelzen bei 193°. Sie enthalten kein Kristallwasser.

Versuche, größere Ausbeuten durch mehrtägiges Erhitzen des o-Jod-p-Methylchinolins auf dem Dampfbad mit Jodmethyl am Rückflußkühler in größerem Überschuß zu erzielen, ergaben keine wesentlich besseren Resultate.

Analyse:

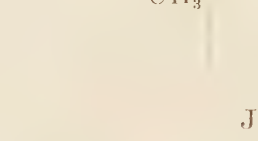
Jodbestimmung durch Fällung mit Silbernitrat.

($C_{11}H_{11}NJ_2$. Mol.-Gew.: 411)
Sbst.: 0,1452 g; Jodsilber: 0,0835 g.

Berechnet:	Gefunden:
30,89 % J.	31,08 % J.

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

Ortho-Jod-para-Methyl-N-Methyl-Chinolon.



Durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung nach der von Decker[1] angegebenen Methode, die bei der Darstellung des a-Jod-p-Methyl-N-Methylchinolons näher beschrieben wurde, gelang es, das entsprechende o-Jod-Methylchinolon darzustellen.

Das o-Jod-p-Methyl-N-Methylchinolon fällt ebenfalls direkt in gelben Flocken aus. Es läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren und wird daraus in Form langer Nadeln erhalten, die bei 62—63° schmelzen.

Bei dem tiefen Schmelzpunkt lag die Vermutung nahe, daß ich o-Jod-p-Toluchinolin vor mir hatte, das bei 66° schmilzt. Es war denkbar, daß sich beim Erhitzen dieser Base mit Jodmethyl statt des vermeintlichen Jodmethylats das jodwasserstoffsaure Salz gebildet hatte, da bei Gegenwart von etwas Wasser die Bildung von Jodwasserstoff aus Jodmethyl möglich war. Beim Eingießen der wäßrigen Lösung des Salzes in die stark alkalische Ferricyankaliumlösung konnte sich dann die freie Base wieder abgeschieden haben. Die mit der fraglichen Substanz vorgenommene Jodbestimmung ergab jedoch einwandfrei, daß wirklich das gesuchte Chinolon vorlag. Eine Täuschung erscheint bei dieser Form der Analyse ausgeschlossen, weil der Prozentgehalt an Jod zwischen dem Jod-Toluchinolon und Jod-Toluchinolin erheblich differiert. Er beträgt 42.47 bzw. 47,2.

[1] J. f. pr. Ch. 45, 102.

Analyse:

Jodbestimmung nach Carius.

($C_{11}H_{10}NJO$. Mol.-Gew.: 299)
Sbst.: 0,1416 g; Jodsilber: 0,1112 g.

Berechnet:	Gefunden:
42,47 % J.	42,45 % J.

Ortho-Jod-para-Chinolincarbonsäure.

Der Versuch, die a-Jod-p-Chinolincarbonsäure darzustellen, bei welcher Jod und Carboxylgruppe zueinander in ortho-Stellung stehen, war mißglückt. Für die Gewinnung der o-Jod-p-Chinolincarbonsäure lagen die Verhältnisse günstiger wegen der meta-Stellung von Halogen und Carboxyl. In der Tat gelang die Darstellung der Säure, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute. Bei zahlreichen Versuchen wurde im günstigsten Fall aus 3 g o-Jod-p-Toluchinolin 0,35 g der entsprechenden Säure erhalten. Die vorteilhaftesten Versuchsbedingungen sind folgende:

3 g o-Jod-p-Methylchinolin werden in einem Gemisch von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 15 g Wasser in einem kurzhalsigen Kölbchen gelöst und nach Zugabe von Siedesteinchen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad oder über kleiner Flamme erhitzt, während man durch das Kühlrohr langsam eine Lösung von 10 g Chromtrioxyd in 30—35 g Wasser zutropfen läßt, wobei man häufig umschüttelt. Ist die Reaktion eingeleitet,

so genügt schon gelinde Wärme, um die Oxydation zu unterhalten. Dabei wird der größte Teil der Substanz völlig zerstört. Nach einiger Zeit verläuft die Oxydation träger, der Umschlag des Rot der Chromsäure in das Grün der Chromoxydlösung geht langsamer vonstatten. Man erhitzt dann etwas kräftiger. Nach 4—5 stündiger Reaktionsdauer verdünnt man die Lösung mit etwa 300 ccm Wasser und filtriert. Sollten einige braune Klumpen vorhanden sein, die aus dem chromsauren Salz des Ausgangsproduktes bestehen, so behandelt man sie mit Natronlauge in der Wärme, um das reine o-Jod-p-Toluchinolin zurückzuerhalten. Aus dem heißen Filtrat fällt man die unveränderte Chromsäure, das Chromoxyd und die Schwefelsäure, indem man solange Ätzbaryt, der mit heißem Wasser aufgeschlämmt ist, hinzugibt, bis die überstehende Flüssigkeit schwache alkalische Reaktion zeigt. Man läßt den Niederschlag in der Wärme gut absitzen, filtriert die darüber stehende Lösung an der Saugpumpe, versetzt mit kochendem Wasser, läßt wiederum absitzen und bringt schließlich den gesamten Niederschlag auf die Nutsche. Da das Barytsalz in heißem Wasser sehr leicht löslich ist, so ist öfteres Auswaschen nicht erforderlich. Hat man zuviel Baryt angewandt, so muß der Überschuß aus dem heißen Filtrat durch Einleiten von CO_2 bis zur neutralen Reaktion der Lösung wieder ausgefällt werden. Ein nur geringer Überschuß von Ätzbaryt fällt beim Eindampfen durch die Kohlensäure der Luft von selbst als Carbonat vollständig aus. Man engt nun die Lösung stark ein, filtriert event. von ausgeschiedenem Bariumcarbonat ab und fällt schließlich die Carbonsäure durch schwaches Ansäuern mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure in der Kälte. Nach dem Absitzen des Niederschlags versuche man mit einer Probe der überstehenden Lösung, ob durch weiteren geringen Säurezusatz noch eine Fällung entsteht. Da sich leicht eine übersättigte Lösung

bildet, reibe man hierbei mit einem Glasstab an den Wandungen des Gefäßes und warte einige Zeit zu. Der zuerst amorphe Niederschlag wird rasch kristallin, und es entsteht so ein fast reines Produkt von (oft außerordentlich langen) feinen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 266°.

Die gefällte o-Jod-p-Chinolincarbonsäure wird am besten aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt steigt jedoch meist nicht mehr oder nur unwesentlich. Die weißen Nädelchen enthalten kein Kristallwasser.

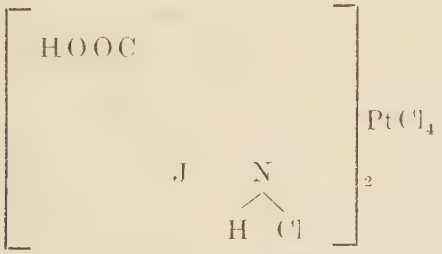
Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

($C_9H_5NJ \cdot CO_2H$. Mol.-Gew.: 299.)
Sbst.: 0,1369 g; CO_2: 0,2020 g; H_2O: 0,0291 g.

Berechnet:	Gefunden:
40,12 % C.	40,24 % C.
2,02 % H.	2,39 % H.

Platindoppelsalz der ortho-Jod-para-Chinolincarbonsäure.



Die Säure wurde zur Darstellung ihres Platindoppelsalzes in starker Salzsäure in der Hitze gelöst und zu der klaren heißen Lösung Platinchlorwasserstoffsäure im Überschuß hinzugegeben.

Beim langsamen Erkalten, event. nach stärkerem Einengen der Lösung, fallen die derben goldgelben Kristalle des Salzes aus, die kein Kristallwasser enthalten. Sie beginnen bei 255° sich zu zersetzen.

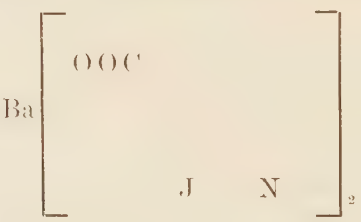
Analyse:

Platinbestimmung durch Glühen.

($C_9H_5N \cdot HCl \cdot J \cdot CO_2H)_2PtCl_4$. Mol.-Gew.: 1007,6)
Sbst.: 0,1747 g; Platin: 0,0335 g.

Berechnet:	Gefunden:
19,33 % Pt.	19,18 % Pt.

Bariumsalz der ortho-Jod-para-Chinolincarbonsäure.



Zur Darstellung des Bariumsalzes der o-Jod-p-Chinolincarbonsäure wurde diese in heißem Wasser aufgeschlämmt und Barytlösung im Überschuß hinzugegeben, wodurch die Säure in Lösung ging. Der überschüssige Baryt wurde in der Hitze durch Einleiten von CO_2 ausgefällt und die filtrierte Lösung sehr stark eingedampft. Beim Erkalten erstarrte bald die Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse, in der sich allmählich weiße, konzentrisch angeordnete Kristallnädelchen ausbildeten und wuchsen. Sobald die Kristallisation weit genug fortgeschritten war, wurden die Kristalle auf einem Tonteller abgepreßt und getrocknet. Sie enthalten 9 Moleküle Wasser.

Analysen:

Kristallwasserbestimmung.

$(C_9H_5NJ \cdot CO_2)_2$ Ba + 9 H_2O. Mol.-Gew.: 895,6)
Sbst.: 0,1134 g; Wasser: 0,0209 g.

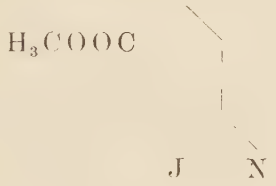
Berechnet:	Gefunden:
18,10% H_2O.	18,43% H_2O.

Bariumbestimmung.

$(C_9H_5NJCO_2)_2$ Ba. Mol.-Gew.: 733,5)
Sbst. (wasserfrei): 0,0925 g; Bariumsulfat: 0,0295 g.

Berechnet:	Gefunden:
18,74% Ba.	18,77% Ba.

Methylester der ortho-Jod-para-Chinolincarbonsäure.



1 g der Säure wurde in 50 ccm Methylalkohol suspendiert und in diese Flüssigkeit bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas in der Kälte eingeleitet. Die Reaktionsmasse wurde dann längere Zeit verschlossen an einem kühlen Ort stehen gelassen und hierauf der größte Teil des Alkohols abgedampft. Der Ester fiel nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Sodalösung als kristallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen wurde.

Aus Alkohol unter Wasserzusatz kristallisiert der Methylester in Form feiner, seideglänzender Nadeln, die bei 126° schmelzen.

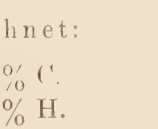
Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

($C_9H_5NJ \cdot CO_2CH_3$. Mol.-Gew.: 313)
Sbst.: 0,1146 g; CO_2: 0,1778 g; H_2O: 0,0283 g.

Berechnet:	Gefunden:
42,17 % C.	42,31 % C.
2,58 % H.	2,76 % H.

Ortho-Brom-para-Toluchinolin.



Aus dem o-Amido-p-Methylchinolin gelang es durch Diazotierung und Einführung von Brom nach Sandmeyer das bereits von Fischer[1] auf anderem Wege gewonnene o-Brom-p-Toluchinolin zu erhalten.

Die Darstellung des Produktes erfolgt am besten auf folgende Weise: 3 g der Amidoverbindung werden in einem Überschuß von 48 %iger Bromwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und hierauf langsam unter Eiskühlung durch allmähliches Hinzufügen einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser diazotiert. Nachdem die Mischung 10 Minuten an einem kühlen Ort gestanden, wird sie zu einer Lösung von 5 g frisch dargestelltem Kupferbromür in 15 g Bromwasserstoffsäure, die eine Temperatur von etwa 60° besitzt, hinzugegeben und ¼ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten des Gemisches wird alkalisch ge-

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1896.

macht und mit Wasserdampf destilliert, wobei das o-Brom-p-Toluchinolin zunächst als Öl übergeht, das bald in der Vorlage zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt. Die an der Luft gut getrockneten Kristalle werden am besten aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält so weiße derbe Prismen, die bei 51° schmelzen.

Fischer gibt für das von ihm dargestellte o-Brom-p-Methylchinolin, welches er über das a-Amido-o-Brom-p-Toluchinolin durch Ersatz der Amido-, über die Diazogruppe durch Wasserstoff erhielt, einen Schmelzpunkt von 46° an.

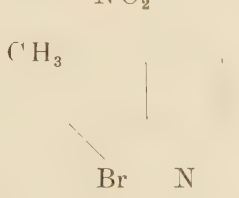
Analyse:

Brombestimmug nach Carius.

($C_{10}H_8NBr$. Mol.-Gew.: 222)
Sbst.: 0,1490 g; Bromsilber: 0,1261 g.

Berechnet:	Gefunden:
36,02% Br.	36,02% Br.

Ana-Nitro-ortho-Brom-para-Toluchinolin.



Durch Nitrierung des beschriebenen Brom-Toluchinolins gelangte ich zu der bisher noch unbekannten ana-Nitroverbindung.

In ein Gemisch von 5 g rauchender Salpetersäure und 6 g konzentrierter Schwefelsäure wurde 1 g des o-Brom-p-Toluchinolins unter Kühlung eingetragen. Nachdem alles gelöst war, wurde kurze Zeit auf dem

Wasserbade gelinde erwärmt und dann das Reaktionsgemisch in viel Eiswasser gegossen, worauf die Nitroverbindung in weißen Flocken fast quantitativ ausfiel.

Aus Alkohol kristallisiert das a-Nitro-o-Brom-p-Toluchinolin in Form schwach gelblich gefärbter langer seideglänzender Nadeln, die sich nach dem Trocknen zu einem Filz zusammenpressen. Sie sind frei von Kristallwasser und schmelzen bei 132°.

Analyse:

Stickstoffbestimmung.

($C_{10}H_7NBrNO_2$. Mol.-Gew.: 267)

Sbst.: 0,1705 g: N: 16,3 ccm bei 20° und 751 mm.

Berechnet:	Gefunden:
10,49 % N.	10,67 % N.

Ana-Amido-ortho-Brom-para-Toluchinolin.

Das a-Nitro-o-Brom-p-Toluchinolin wurde in bekannter Weise mit Eisenpulver und wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure auf dem Dampfbad reduziert und damit das von Fischer[1] auf anderem Wege, nämlich durch direkte Bromierung des a-Amido-p-Methylchinolins, dargestellte a-Amido-o-Brom-p-Toluchinolin erhalten.

Auch diesmal fand ich einen höheren Schmelzpunkt, als Fischer angibt: Das reine, wasserfreie Produkt schmilzt bei 142°, während Fischer 135° gefunden hat.

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1896.

Die Substanz kristallisiert aus Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in kleinen Blättchen, die sich zu nadelförmigen Gebilden aneinander lagern. Sie enthalten 3 Moleküle Wasser.

Analysen:

Kristallwasserbestimmung.

($C_{10}H_7NBrNH_2 + 3H_2O$. Mol.-Gew.: 291)

Sbst.: 0,1195 g; Wasser: 0,0220 g.

Berechnet:	Gefunden:
18,56 % H_2O.	18,41 % H_2O.

Stickstoffbestimmung.

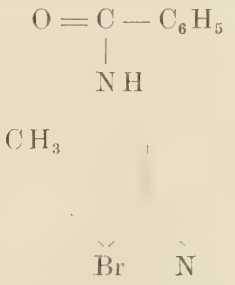
($C_{10}H_7NBrNH_2$. Mol.-Gew.: 237)

Sbst. (wasserfrei): 0,1418 g; N: 15,3 ccm bei 19° und 746 mm.

Berechnet:	Gefunden:
11,82 % N.	12,11 % N.

Da Fischer wahrscheinlich kein ganz reines Produkt in Händen gehabt hatte, wurde zur weiteren Charakterisierung neben dem Benzoylderivat auch die von Fischer beschriebene Dibromverbindung dargestellt.

Benzoyl-ana-Amido-ortho-Brom-para-Toluchinolin.



Die Darstellung der Benzoylverbindung geschah nach Schotten-Baumann in der üblichen Weise.

Das feste Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Die bräunlichen Kügelchen enthalten 1 Molekül Kristallwasser. Die H_2O-Bestimmung ist etwas zu hoch ausgefallen, weil die Substanz schwer ganz lufttrocken zu erhalten ist, indem die kleinen kugelförmigen Kristallaggregate stets noch etwas Wasser einschließen.

Der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung liegt bei 110°.

Analysen:

Kristallwasserbestimmung.

($C_{17}H_{13}N_2BrO + H_2O$. Mol.-Gew.: 359)

Sbst.: 0,1858 g; Wasser: 0,0106 g.

Berechnet:	Gefunden:
5,01 % H_2O.	5,70 % H_2O.

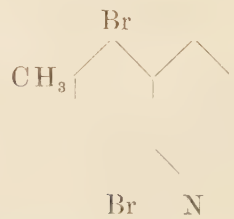
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

($C_{17}H_{13}N_2BrO$. Mol.-Gew.: 341)

Sbst. (wasserfrei): 0,1295 g; CO_2: 0,2845 g; H_2O: 0,0465 g.

Berechnet:	Gefunden:
59,81 % C.	59,92 % C.
3,84 % H.	4,02 % H.

Ortho-ana-Dibrom-para-Toluchinolin.



Analog der bei der Gewinnung des o-Brom-p-Methylchinolins angewandten Methode wurde o-Brom-a-

Amido-p-Toluchinolin mit überschüssiger konzentrierter (ca. 48 % iger) Bromwasserstoffsäure bis zur Bildung eines homogenen Kristallbreies behandelt, oder mit mehr Säure in der Wärme gelöst, mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit in bekannter Weise unter guter Kühlung diazotiert und hierauf zu einer warmen, im Überschuß angewandten Lösung von Kupferbromür in konzentrierter Bromwasserstoffsäure hinzugegeben. Die Mischung wurde später auf dem Wasserbad erwärmt und nach der Fällung mit Alkali das Dibromprodukt mit Wasserdampf überdestilliert.

Die Ausbeute an Dibromverbindung ist eine gute. Aus Alkohol unter geringem Wasserzusatz kristallisieren weiße Nädelchen, die bei 121° schmelzen. (Fischer[1] gibt als Schmelzpunkt 106° an.)

Analyse:

Brombestimmung nach Carius.

($C_{10}H_7NBr_2$. Mol.-Gew.: 301)

Sbst.: 0,1112 g; Bromsilber: 0,1393 g.

Berechnet:	Gefunden:
53,13 % Br.	53,31 % Br.

Ortho-Brom-para-Chinolincarbonsäure.

Bei der Darstellung der o-Brom-p-Chinolincarbonsäure wurden die bei der entsprechenden Jodverbindung erprobten Versuchsbedingungen mit Erfolg angewandt.

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1896.

2 g des o-Brom-p-Toluchinolins wurden in einer Mischung von 10 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt; dann wurde eine Lösung von 7 g Chromtrioxyd in 30 g Wasser durch den Kühler allmählich zutropfen gelassen und das Gemisch während 4 Stunden über einer Flamme im Sieden erhalten. Nach dem Neutralisieren mit Ätzbaryt und Einengen des Filtrats fiel die Säure beim schwachen Ansäuern der kalten Lösung aus.

Man kristallisiert die o-Brom-p-Chinolincarbonsäure aus Alkohol unter Zusatz von Wasser um und erhält so weiße Nädelchen, die frei von Kristallwasser sind und bei 263° schmelzen. Die Ausbeute ist eine verhältnismäßig gute; man erhält an Säure ungefähr die Hälfte der angewandten Menge des Brom-Toluchinolins.

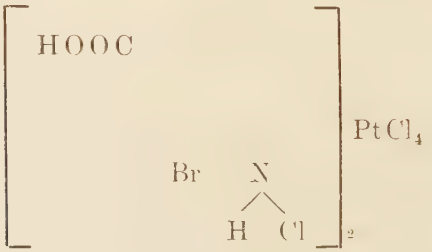
Analyse:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

($C_9H_5NBr \cdot CO_2H$. Mol.-Gew.: 252)
Sbst.: 0,1011 g; CO_2 : 0.1770 g; H_2O : 0.0256 g.

Berechnet:	Gefunden:
47,62% C.	47,76% C.
2,38% H.	2,83% H.

Platindoppelsalz der ortho-Brom-para-Chinolincarbonsäure.



Das Platindoppelsalz der Säure erhält man, wenn die heiße, salzsaure Lösung der Carbonsäure mit Platinchlorwasserstoff in nicht zu großem Überschuß versetzt wird. Man muß ziemlich weit eindampfen. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren derbe, goldgelbe Kristalle des Salzes aus. Sie sind frei von Kristallwasser.

Analyse:

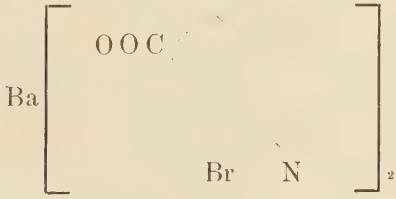
Platinbestimmung durch Glühen.

$(C_9H_5N \cdot HCl \cdot Br \cdot CO_2H]_2PtCl_4$. Mol.-Gew.: 913,5)

Sbst.: 0,1850 g; Platin: 0,0394 g.

Berechnet:	Gefunden:
21,32% Pt.	21,30% Pt.

Bariumsalz der ortho-Brom-para-Chinolincarbonsäure.



Um das Bariumsalz darzustellen, wurde die o-Brom-p-Chinolincarbonsäure mit Wasser zum Sieden erhitzt und Bariumcarbonat im Überschuß dazugegeben. Nach der Neutralisation wurde die Lösung abfiltriert und stark eingeengt. Beim Erkalten schieden sich weiße dichte Kristallaggregate ab, die an der Luft getrocknet, beim Erhitzen auf 110° 7½ Moleküle Kristallwasser verloren.

Analysen:

Kristallwasserbestimmung.

$(C_9H_5NBr \cdot CO_2]_2Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$. Mol.-Gew.: 774,6)
Sbst.: 0,1492 g; Wasser: 0,0264 g.

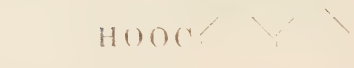
Berechnet:	Gefunden:
17,44 % H_2O.	17,68 % H_2O.

Bariumbestimmung.

$(C_9H_5NBr \cdot CO_2]_2Ba$. Mol.-Gew.: 639,5)
Sbst. (wasserfrei): 0,1227 g; Bariumsulfat: 0,0452 g.

Berechnet:	Gefunden:
21,49 % Ba.	21,68 % Ba.

Ana-Brom-para-Chinolincarbonsäure.



Das zur Darstellung der a-Brom-p-Chinolincarbonsäure nötige a-Brom-p-Toluchinolin wurde aus der betreffenden Amidoverbindung durch Diazotieren und Einführung von Brom nach Sandmeyer erhalten. Es ist zum erstenmal von Fischer[1] beschrieben.

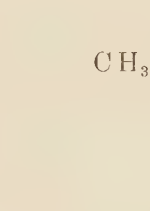
Die Versuche, die in ortho-Stellung zum Brom stehende Methylgruppe mit stark konzentr. Lösungen von Chromtrioxyd nach dem von Wittenberg[2] zur

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1896.
[2] Inaug.-Diss Freiburg 1910.

Darstellung der a-Nitro-p-Chinolincarbonsäure gemachten Angaben zu oxydieren, verliefen resultatlos. Daher wurde die bei der Darstellung der o-Brom- und o-Jod-p-Chinolincarbonsäure angewandte Konzentration versucht und zwar mit besserem Erfolg. Wegen der außerordentlich geringen Menge der erhaltenen Säure konnte das Produkt nicht umkristallisiert und der Schmelzpunkt, wahrscheinlich wegen geringer Beimengungen anorganischer Substanzen, nicht festgestellt werden.

Ich löste nun 1 g des chromsauren Salzes von a-Brom-p-Toluchinolin in 50 %iger Schwefelsäure, erhitzte zum Sieden und ließ noch wenige ccm mäßig konzentrierte Chromtrioxydlösung zutropfen. Ich setzte das Erhitzen der Mischung noch einige Zeit fort, neutralisierte hierauf die Lösung wie früher mit Ätzbaryt und dampfte das Filtrat stark ein. Die aus der schwach angesäuerten Lösung in geringer Menge erhaltenen Kristalle schmolzen bei 254°. Von einer Analyse mußte wegen der sehr geringen Ausbeute leider abgesehen werden.

Ortho-Brom-ana-Jod-para-Toluchinolin.



Da R. Moll[1] beim Versuch, das o-Brom-a-Jodchinolin aus a-Jod-o-Amidochinolin nach Sandmeyer darzustellen, zur Annahme gedrängt wurde, daß beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom ein Teil des im Molekül schon vorhandenen Jods gegen Brom ausgetauscht wird, war es von Interesse zu erfahren, ob es

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

möglich wäre, von a-Jod-o-Amido-p-Toluchinolin ausgehend, bei sehr vorsichtigem Arbeiten ein reines a-Jod-o-Brom-p-Methylchinolin zu erhalten.

Zunächst wurde versucht, in Bromwasserstoffsäure zu lösen und durch Diazotieren und Hinzugeben des Diazoniumsalzes zur erwärmten Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoffsäure zum Ziele zu kommen. Da jedoch die Base verhältnismäßig schwer mit Bromwasserstoffsäure in Lösung zu bringen, oder in einen homogenen Kristallbrei überzuführen war und sehr leicht schon bei geringer Erwärmung Jodabscheidung eintrat, wurde bei einem zweiten Versuch in schwefelsaurer Lösung diazotiert.

Man behandelt die Amidoverbindung eventuell in der Wärme mit 50 %iger Schwefelsäure im Überschuß bis zur Entstehung eines homogenen Kristallbreies, diazotiert unter guter Kühlung vorsichtig mit der berechneten Menge Nitritlösung (0,25 g Natriumnitrit in 2 g Wasser) in bekannter Weise, läßt nur kurze Zeit stehen und gibt dann in der Kälte die Diazoniumverbindung langsam unter Schütteln zur Lösung der berechneten Menge Kupferbromür in überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Sofort tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung auf. Das Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen gelassen und kann hierauf lange auf dem Wasserbade erwärmt werden, ohne daß eine Jodabscheidung zu beobachten wäre. Ist die Stickstoffentwicklung beendet, so wird das Gemisch — vorteilhaft unter Kühlung — alkalisch gemacht und schließlich mit Wasserdampf destilliert. Das zunächst übergehende Produkt ist nicht ganz rein. Später setzen sich im Kühler lange, durchsichtige Nadeln von höherem Schmelzpunkt ab. Man destilliert mehrere Tage, da die Dihalogenverbindung nur sehr langsam übergeht. Unter Benutzung eines langen Glasstabes werden die Kristalle täglich mit Hilfe der Spritzflasche aus dem

Kühler gespült. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis auch nach längerer Zeit keine Kristallabscheidung im Kühler mehr zu beobachten ist.

Die Ausbeute ist mäßig. Um die derben Nadeln umzukristallisieren, löst man sie in 95 %igem Alkohol in der Wärme und gibt dann solange Wasser hinzu, bis die Lösung stark getrübt erscheint. Alsbald scheiden sich die rein weißen Nädelchen des Brom-Jod-Toluchinolins ab, welche abfiltriert und an der Luft getrocknet den Schmelzpunkt 133° zeigen.

Analysen:

Gesamthalogenbestimmung nach Carius.

($C_{10}H_7NBrJ$. Mol.-Gew.: 348)

Sbst.: 0,1085 g; Halogensilber: 0,1316 g.

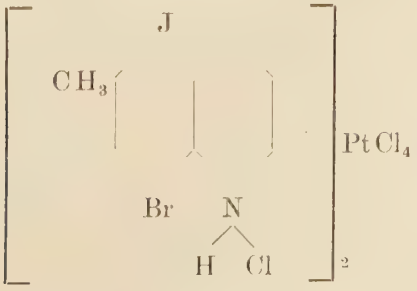
Berechnet:	Gefunden:
59,47 % Br + J.	59,38 % Br + J.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Sbst.: 0,1381 g; CO_2 : 0,1761 g; H_2O : 0,0296 g.

Berechnet:	Gefunden:
34,48 % C.	34,78 % C.
2,03 % H.	2,39 % H.

Platindoppelsalz des ortho-Brom-ana-Jod-para-Toluchinolins.



Um das o-Brom-a-Jod-p-Toluchinolin noch weiter zu kennzeichnen, stellte ich das Platinsalz der Verbindung dar.

Die Base wird in starker kochender Salzsäure gelöst und tropfenweise Platinchlorwasserstoff hinzugegeben, bis keine Fällung mehr entsteht. Die ausgeschiedenen gelben Nädelchen filtriert man ab. Sie werden in der Hitze in Salzsäure gelöst und filtriert. Beim Erkalten fällt sofort das Doppelsalz in gelben Prismen aus.

Die Kriställchen des Chloroplatinats enthalten zwei Moleküle Wasser. Bei 245° beginnen sie sich zu zersetzen.

Analysen:

Kristallwasserbestimmung.

($C_{10}H_8NClBrJ)_2\ PtCl_4 + 2H_2O$. Mol.-Gew.: 1141,5)

Sbst.: 0,2691 g; Wasser: 0,0080 g.

Berechnet:	Gefunden:
3,15 % H_2O.	2,97 % H_2O.

Platinbestimmung durch Glühen.

($C_{10}H_8NClBrJ)_2\ PtCl_4$. Mol.-Gew.: 1105,5)

Sbst. (wasserfrei): 0,2611 g; Platin: 0,0461 g.

Berechnet:	Gefunden:
17,62 % Pt.	17,66 % Pt.

Ortho-Chlor-ana-Jod-para-Toluchinolin.

Da Jod im allgemeinen leichter durch Chlor ersetzt wird als Brom, war es fraglich, ob es gelingen würde, auch das a-Jod-o-Chlor-p-Methylchinolin über die Diazoverbindung aus dem entsprechenden Jod-Amido-Toluchinolin darzustellen. Wie die Versuche ergaben, ist es möglich, diese Verbindung nach der Sandmeyerschen Reaktion verhältnismäßig glatt zu gewinnen.

Nach den bei der o-Bromverbindung gemachten Erfahrungen wurde wieder in schwefelsaurer Lösung diazotiert, die Diazosulfatlösung zu der berechneten Menge Kupferchlorür in überschüssiger Salzsäure in der Kälte langsam hinzugegeben und das Gemisch schließlich noch einige Zeit auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Es trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein; die Bildung von Joddämpfen konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Erkalten wurde die Mischung unter Kühlung alkalisch gemacht und das o-Chlor-a-Jod-p-Toluchinolin mit Wasserdampf überdestilliert. Der größte Teil der Verbindung ging alsbald als stark verunreinigtes Öl über. Später schieden sich reinere Kristalle aus der milchig getrübten Flüssigkeit in der Vorlage ab.

Die Ausbeute ist sehr gering. Die aus wäßrigem Alkohol erhaltenen weißen Kriställchen schmelzen bei 110°.

Analyse:

Halogenbestimmung nach Carius.

($C_{10}H_7NJCl$. Mol.-Gew.: 303,5)

Sbst.: 0,2958 g; Halogensilber: 0,3681 g.

Abnahme im Chlorstrom: 0,0888 g.

Berechnet:	Gefunden:
53,54% J + Cl.	53,44% J + Cl.
41,84% J.	41,65% J.
11,70% Cl.	11,79% Cl.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Ana-Jod-p-Toluchinolin sowie auch Ortho-Jod-p-Toluchinolin lassen sich direkt nitrieren, und zwar entsteht im ersten Falle die ortho-, im zweiten die ana-Nitroverbindung. Bei dem ortho-Jod-Toluchinolin verläuft die Nitrierung besonders leicht.

2. Die Reduktion der beiden Nitro-Jod-p-Toluchinoline wird am besten mittels Eisenpulver und etwas Essigsäure ausgeführt und verläuft glatt und mit guten Ausbeuten. Die beiden Amidoderivate sind durch die Benzoyl- und Acetylverbindung gekennzeichnet worden.

3. Sowohl aus dem ana-Amido-o-Jod-p-Toluchinolin als auch aus dem ortho-Amido-a-Jod-p-Toluchinolin entsteht durch Diazotieren und Einführung von Jod für die Diazogruppe das nämliche Dijodprodukt: das ortho-ana-Dijod-p-Toluchinolin. Dadurch ist die Stellung der Nitrogruppe in den beiden Nitro-Jod-p-Toluchinolinen einwandfrei bestimmt.

4. Das ana-Jod-p-Toluchinolin bildet leicht, das ortho-Jod-p-Toluchinolin nur schwierig ein Jodmethylat.

5. Aus den Jodmethylaten der Jod-p-Toluchinoline können nach der Deckerschen Methode leicht und fast quantitativ die entsprechenden Chinolone erhalten werden.

6. Ana-Jod-p-Toluchinolin läßt sich mittels Chromsäure in schwefelsaurer Lösung unter keinen Umständen zur Carbonsäure oxydieren, während das isomere ortho-

Jod-p-Toluchinolin bei der gleichen Reaktion die Jodcarbonsäure liefert.

7. Die ortho-Jod-Chinolin-p-Carbonsäure ist durch einige Salze und Ester charakterisiert worden.

8. Das ortho-Brom-p-Toluchinolin ist aus dem betreffenden Amin nach Sandmeyer leicht zu erhalten. Durch Nitrieren entsteht daraus das ana-Nitro-Derivat.

9. Aus dem ana-Nitro-o-Brom-p-Toluchinolin läßt sich durch Reduktion die entsprechende Amidoverbindung darstellen, die von O. Fischer[1] bereits auf anderem Wege genommen wurde.

10. Ortho-Brom-p-Toluchinolin und ana-Brom-p-Toluchinolin verhalten sich bei der Oxydation mit Chromtrioxyd den betreffenden Jodprodukten ähnlich. Während ersteres verhältnismäßig leicht zur Säure oxydiert werden kann, sind aus letzterem nur Spuren von Säure zu bekommen.

11. Im ana-Jod-o-Amido-p-Toluchinolin läßt sich die Amidogruppe über die Diazoverbindung nach Sandmeyer sowohl durch Chlor als auch durch Brom ersetzen, und man gelangt so zu dem Jod-Chlor- und Jod-Brom-p-Toluchinolin.

[1] Inaug.-Diss. Freiburg 1896.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Universitätslaboratorium (naturwissenschaftlich-mathematische Abteilung) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Dr. Howitz, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus für die mir jederzeit gern gewährte liebenswürdige Unterstützung.

Freiburg i. Br., im Dezember 1911.

Georg Pfützer.